

Japanese Patent Laid-Open No. 177384/1991

Laid-Open Date: August 1, 1991

Application Date: December 6, 1989

Applicants: Toshiro Yamashina and  
Toyo Tanso Co., Ltd.

Title:

OXIDATION RESISTANT MATERIAL AND MANUFACTURING  
METHOD THEREOF

Abridgment of the Specification:

The present inventors have made a study for solving the problems in the prior art regarding the carbon material and, as a result, it has been found that when a carbon material is reacted with a metal silicon (hereinafter sometimes referred to as Si), carbon material is converted into silicon carbide and the resultant material much improves in the oxidation resistance. It has also been found that bulk density and the pore radius of the carbon material particularly have a concern with forming into a silicon carbide.

More specifically, it has been found that a carbon-SiC composite material formed by reacting the carbon material not entirely with Si but partially reacting with Si thereby forming only the portion into SiC can particularly improve in the oxidation

resistance of the carbon material.

3

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-177384

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月1日

C 04 B 41/87  
C 01 B 31/02  
31/36  
C 04 B 35/52  
35/54

V 7412-4G  
Z 6345-4G  
A 6345-4G  
C 7412-4G  
C 7412-4G  
D 7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐酸化性材料及びその製造法

⑰ 特 願 平1-316778

⑱ 出 願 平1(1989)12月6日

⑲ 発 明 者 山 科 俊 郎 北海道札幌市豊平区福住3-6-2-16  
⑲ 発 明 者 日 野 友 明 北海道札幌市豊平区平岸二条11-1-2-25  
⑲ 出 願 人 山 科 俊 郎 北海道札幌市豊平区福住3-6-2-16  
⑲ 出 願 人 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号  
⑲ 代 理 人 弁理士 尾 関 弘

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性材料及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 金属珪素を含浸せしめた炭素質材料を不活性雰囲気下または減圧乃至真空下で加熱して得られた耐酸化性材料。
- (2) 炭素質材料が等方性黒鉛である請求項(1)に記載の耐酸化性材料。
- (3) 炭素質材料が炭素質繊維から成るフェルト状物である請求項(1)に記載の耐酸化性材料。
- (4) 炭素質材料が球形状炭素材料である請求項(1)に記載の耐酸化性材料。
- (5) 炭素質材料に金属珪素を含浸せしめ、該金属珪素と炭素材料と反応せしめて炭化珪素に転換せしめることを特徴とする耐酸化性材料の製造法。
- (6) 炭素材料がパイロカーボンである請求項(5)に記載の製造法。
- (7) 炭素材料が等方性黒鉛-パイロカーボン複合

材料である請求項(5)に記載の製造法。

- (8) 嵩密度1.50 g/cm以下及び平均ボア半径

1.5 μm以上の黒鉛基材に、金属珪素を含浸せしめ、非酸化性雰囲気中または減圧下で加熱することを特徴とする請求項(5)に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐酸化性材料並びにその製造法に関し、更に詳しくは炭化珪素(以下SiCということがある)と炭素とを主成分として成る耐酸化性に著しく優れた材料並びにその製造法に関する。

(従来の技術)

炭素材料は周知の通り各種優れた特性を有し極めて有用な物質である反面、高温に於いて酸素共存下では酸素と反応して消耗し、所謂耐酸化性に優れているとは言えない難点がある。

このために高減圧下または不活性ガスによる置換された条件下に於いて用いられることが普通である。

しかし、このような高減圧下乃至置換雰囲気下

での作業に於いては極めて不都合が多く、また装置的にも大きな負担となり、例えば炭素材料を炉等の断熱材として使用する場合等では被焼成物の出し入れ、補修等に際して容器を解放する時、充分に冷却して行わないと上記のように空気による断熱材の劣化が起こり、断熱性能が低下する。

(発明が解決しようとする課題)

上記で述べた通り炭素材料は優れた耐熱性を有し、特に高温用耐熱材として広く使用されているが、酸化雰囲気就中高温に於いて酸化されて消耗するという難点がある。従って本発明が解決しようとする課題はこの難点を解消することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、炭素材料についての従来技術が抱える問題点についてこれを解決するために研究を行った結果炭素材料を金属珪素(以下Siということがある)と反応させると、炭素材料が炭化珪素化すると共に、得られた材料は極めて耐酸化性が向上することが判明した。特に炭化珪素化する際には炭素材料の嵩密度、及びボア半径が関

係していることも判明した。

更に詳しくは、炭素材料全てをSiと反応せしめずにその一部をSiと反応せしめて一部分のみをSiC化した炭素-SiC複合材料は、特に炭素材料の耐酸化性を著しく向上せしめ得ることが判明した。

(発明の構成並びに作用)

本発明に於いては、基材たる炭素材料とSiとを反応せしめること、特に好ましくは嵩密度 $1.50 \text{ g/cm}^3$ 以下及び平均ボア半径 $1.5 \mu\text{m}$ 以上の多孔性炭素材料と反応せしめることにより、反応せしめる金属Siの量により、SiCの含量の異なるSiC-炭素複合材料(換言すればC:SiCの異なる)を収得することができる。そしてSiC-炭素複合材料は従来の炭素材料に比し著しく耐酸化性が向上し、またSiC材料は極めて純度の高いSiCとなる。

以下に本発明をその製法に従って説明する。

本発明に於いては、炭素材料をSiと反応せしめる。

この反応に於いて使用される炭素材料としては、炭素成分より成る適宜の材料が挙げられるが、特に等方性黒鉛材が好ましい。またその他好ましいものとしては、炭素質繊維から成るフェルト状物や、球形状炭素材またはこれを固めた材料である。

また本発明に於いては炭素材料として高純度のものを使用することにより、得られる目的物が更に高純度のものとなる。高純度炭素材料としてはその純度としては不純物(灰分)が $10 \text{ ppm}$ 以下、特に好ましくは $2 \text{ ppm}$ 以下のものが好ましい。高純度化の方法としては特に制限されず、各種の方法が任意に適用される。好ましい方法としては特願昭61-224131号に記載の方法を例示することが出来る。その他の好ましい物性としては嵩密度が $1.50 \text{ g/cm}^3$ 以下、及び平均ボア半径が $1.5 \mu\text{m}$ 以上のものが好ましい。このような特定物性を有する炭素材料を使用することにより、Siとの反応が内部までより完全にしかも容易に起る結果、炭素材料が確実にSiC化される。

また本発明の炭素材料としては、この他の物性

として気孔率が25%以上、及び(または)全細孔容積が $20 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であるものが特に好ましい。このような特性を更に具備する炭素材料ではよりスムーズに深部までSiとの反応が進行する効果がある。但しこれ等各物性は夫々次のことを意味する。

嵩密度：炭素基材の全体積当りの質量( $\text{g/cm}^3$ )

気孔率：炭素基材の体積中の全気孔の割合

$$\frac{\text{真比重} - \text{嵩密度}}{\text{真比重}} \times 100\%$$

全細孔容積：Hgポロシメーター(Hg圧入法)

により求めた開気孔の全容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

平均ボア半径：Hgポロシメーターから求めた

細孔容積の平均ボア半径( $\mu\text{m}$ )

更にはまた本発明に於いては熱分解炭素所謂パイロカーボンを使用することも出来る。またこのパイロカーボンと他の炭素材料との複合材料例えば炭素材料にパイロカーボンを析出させた材料や炭素繊維等の不織物乃至不織布にパイロカーボン

を含浸・析出させたものも使用することも出来る。

上記各①～③の反応に於いて使用するSiとしては金属珪素を使用する。

金属珪素と炭素材料との接触方法としては、熔融珪素に浸漬する方法、金属珪素蒸気と接触させる方法、及びハロゲン化珪素の分解により、炭素材料表面に珪素被覆を形成させ、さらに減圧下で珪素の融点以上の温度に加熱して内部に浸透させる方法等を例示出来る。

含浸させるべき珪素の量はC:Siの原子比で100:20以上好ましくは30～60程度である。上記原子比が例えば100:30であれば、炭素材中の30%のCがSiと反応してSiCとなり、炭素とSiCとの複合材となる。また原子比が100:100の場合には完全反応せしめる場合にはSiC単独の材料が得られるが、SiとCの反応は炭素塊または繊維の表面付近はSiとの反応が生じ易く、深部は生じ難いことが多いため、C:Siの比率はSiが少ない側に最適値があるようである。

120分間空气中で加熱した場合の重量減を測定したものである。

#### 実施例2

実施例1の炭素材料を用いC:Siの原子比を100:62となし、その他は実施例1と同様に処理した。同様に物性を測定した結果を第2図に示す。但し第2図の温度条件は650℃、750℃及び800℃とした。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はいずれも本発明複合材料の耐酸化特性を測定したグラフである。

(以上)

特許出願人 山 科 俊 郎  
東洋炭素株式会社  
代 理 人 弁 理 士 尾 関 弘



炭素材料の耐酸化性を向上せしめるためにはSiは上記原子比で100:20以上好ましくは100:30～60程度である。

炭素とSiCとの複合材料は、極めて耐酸化性に優れたものとなり、この耐酸化性は含有させるSiの量換言すればSiC生成量が増加するにつれて大きくなる。従ってこの材料は特に酸素雰囲気下での使用に適しており、酸素雰囲気下の各種耐熱部品例えばロケットノズル、ロケットブレーキ、ロケットタイル等に極めて好適である。

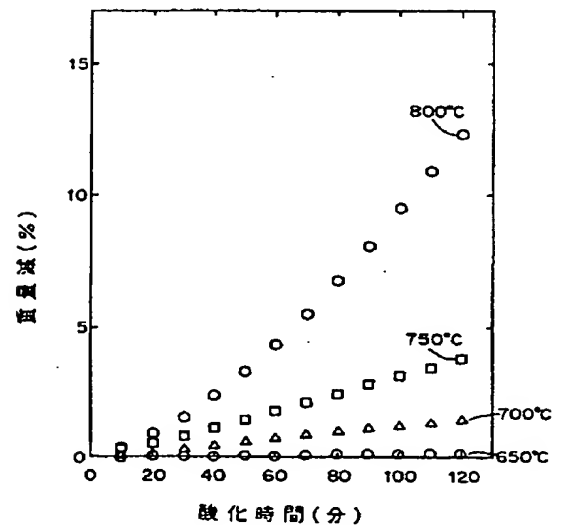
#### (実施例)

以下に実施例を示して本発明を詳しく説明する。  
実施例1

炭素材料(東洋炭素製「IC-610U」)に金属珪素を熔融して、N<sub>2</sub>雰囲気下C:Siの原子比で100:32となるように含浸せしめて一部炭素材料をSiCに転換した。

このものの耐酸化性を測定した。この結果を第1図に示す。但しこの測定は所定の温度(650℃、700℃、750℃及び800℃)にて0～

第 1 図



第 2 図

